

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

10.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 2 月 1 2 日  
Date of Application:

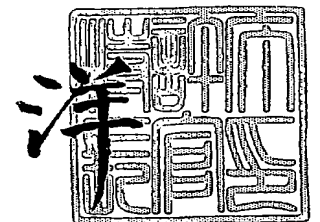
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 4 1 4 4 8 3  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 4 1 4 4 8 3 ]

出      願      人                      松 下 電 器 産 業 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 5 年    1 月 2 7 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2205050057  
【提出日】 平成15年12月12日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01M 4/04  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 林 徹也  
【発明者】  
    【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内  
    【氏名】 大島 積  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000005821  
    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
    【識別番号】 100097445  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 岩橋 文雄  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100103355  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 坂口 智康  
【選任した代理人】  
    【識別番号】 100109667  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 内藤 浩樹  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 011305  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1  
    【包括委任状番号】 9809938

**【書類名】 特許請求の範囲****【請求項 1】**

正極または負極の少なくともいずれか一方に、フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層が接着形成されており、前記正極と前記負極と、その極間にセパレータを用いてまたは用いずに捲回してなる極板群を有するリチウムイオン二次電池において、前記正極、負極の片極あるいは両極に位相差塗工部が設けられており、前記位相差塗工部は巻芯側に配置されていることを特徴とするリチウムイオン二次電池。

**【請求項 2】**

正極または負極の少なくともいずれか一方に、フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層が接着形成されており、前記正極と前記負極と、その極間にセパレータを用いてまたは用いずに捲回してなる極板群を有するリチウムイオン二次電池の構成法において、前記正極、負極の片極あるいは両極に位相差塗工部が設けられており、前記位相差塗工部側から捲回を始めることを特徴とするリチウムイオン二次電池の構成法。

**【請求項 3】**

前記巻芯には、極板段差の厚みに相当する段差が設けられていることを特徴とする請求項 2 記載のリチウムイオン二次電池の構成法。

【書類名】明細書

【発明の名称】リチウムイオン二次電池およびその構成法

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウムイオン二次電池およびその構成法に関し、特に多孔膜層を極板上に用いた捲回型極板群の構造とその構成法に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウムイオン二次電池などの化学電池では、正極と負極との間に、それぞれの極板を電気的に絶縁し、さらに電解液を保持する役目をもつセパレータがある。リチウムイオン二次電池では、現在、主にポリエチレンからなる微多孔性薄膜シートが使われている。

【0003】

さらに、リチウムイオン二次電池では、正極、負極およびセパレータを積層し、捲回する捲回型極板は、円筒形電池のみならず、長円形に捲回することにより角型電池においても、主流として使われている。この捲回方法については、従来から様々な技術が提案されており、例えば、極板が厚い場合における巻始めの段差の影響を解消するために、好適な巻芯による製造方法が提案されている（例えば特許文献1参照）。

【0004】

ところで、ハイレート特性や寿命特性の向上に有効な手段として、従来の構成、すなわち正負極間に樹脂シートであるセパレータを設置する方法に代えて、正負極の何れかあるいは両者に多孔膜層を形成させる構成が提案されている（例えば特許文献2参照）。この構成によって、別にセパレータを要していたものを簡略化でき、構成上容易になった。また、別の構成材料であるセパレータがずれることによる短絡不良を抑制する効果もある。

【0005】

上記の極板群を捲回する場合は、図5に示すように多孔膜層を形成させた極板の巻始めの芯材を露出させ、それを巻芯に挟み込むことにより捲回を始め、他方の極板を巻き込んで、捲回型極板を構成する。

【0006】

図5において巻芯1は、巻芯上型1aと巻芯下型1bとからなっている。負極2は負極芯材2aの両側に負極活物質層2bが塗工されており、さらに負極活物質層2bの表面には多孔膜層3が形成されている。正極4は、正極芯材4aの両側に正極活物質層4bが塗工されている。巻始めの負極芯材2aを露出させ、その未塗工部102を巻芯上型1aと巻芯下型1bとに挟み込むことにより捲回を始め、正極4を巻き込んで、捲回型極板を構成する。

【0007】

また、上記の構成は、セパレータを併用することも可能であり、その場合は、図10のようになる。

【0008】

図6において巻芯1は、巻芯上型1aと巻芯下型1bとからなっている。負極2は負極芯材2aの両側に負極活物質層2bが塗工されており、さらに負極活物質層2bの表面には多孔膜層3が形成されている。正極4は、正極芯材4aの両側に正極活物質層4bが塗工されている。セパレータ5を巻芯上型1aと巻芯下型1bとに挟み込むことにより捲回を始め、負極2と正極4を巻き込んで、捲回型極板を構成する。

【特許文献1】特開平9-35738号公報

【特許文献2】特開平10-106530号公報（請求項15、図2）

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

しかしながら、上記の極板群においては、多孔膜層はフィルムからなるセパレータとは

異なり水平方向の強度を保持しうる構造を有しないため、正極および負極を捲回構成する際、巻芯側の最内径に掛かる歪みにより、あるいは極板厚に相当する段差に伴う変形により、多孔膜層が破壊され、結果的に短絡不良を多発するに至っていた。

#### 【0010】

本発明は上記課題を解決するもので、多孔膜を保護する形で捲回構成時されたリチウムイオン二次電池およびその構成法を提供することを目的とする。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0011】

上記課題を解決するために本発明の請求項1に記載のリチウムイオン二次電池は、正極または負極の少なくともいずれか一方に、フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層が接着形成されており、前記正極と前記負極と、その極間にセパレータを用いてまたは用いずに捲回してなる極板群を有するリチウムイオン二次電池において、前記正極、負極の片極あるいは両極に位相差塗工部が設けられており、前記位相差塗工部は巻芯側に配置されていることを特徴とするものである。

#### 【0012】

本発明の正極には、従来公知のものが使えるが、コバルト酸リチウムやニッケル酸リチウムなどの複合酸化物を活物質として用いるのが好ましい。この複合酸化物の活物質を導電剤と結着剤とともに合剤とし、集電体の両面に塗布するなどして正極を作成する。

#### 【0013】

本発明の負極には、従来公知のものが使えるが、人造黒鉛や天然黒鉛などの炭素質材料を活物質として用いるのが好ましい。この炭素質の活物質を導電剤と結着剤とともに合剤とし、集電体の両面に塗布するなどして負極を作成する。

#### 【0014】

多孔膜層の少なくとも1種は、非結晶性で耐熱性が高くゴム弾性を有する、ポリアクリロニトリル単位を含むゴム性状高分子であることが好ましい。さらに多孔膜層にフィラーとして用いられるのは、無機酸化物が好適である。各種樹脂微粒子もフィラーとしては一般的であるが、前述のように耐熱性が必要である上に、リチウムイオン電池の使用範囲内で電気化学的に安定である必要があり、これら要件を満たしつつ塗料化に適する材料としては無機酸化物が最も好ましい。

#### 【0015】

前述の課題は、従来のフィルムをセパレータに用いた電池構造および構成法を行うことで、フィルムより水平方向の強度が小さい多孔膜層が破壊し、セパレータを突き破ることで引起される。そこで巻芯側の極板構造を、ひずみの掛かりにくい位相差塗工とした。この構成により巻芯側の最内径や段差などの変形による歪みが緩和される。

#### 【0016】

この位相差塗工部とは芯材の片側のみに合剤層が塗布されたもので、これを設けた負極上に多孔膜層を設ける場合、位相差塗工部を巻芯側に配して捲回構成すれば、片側のみの塗布であるため、段差が約半分になるので、段差を起点として起こるクラック発生と、続いて起こる多孔膜層の破壊を回避できるのでより好ましい。

#### 【0017】

本発明の請求項2に記載のリチウムイオン二次電池の構成法は、正極または負極の少なくともいずれか一方に、フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層が接着形成されており、前記正極と前記負極と、その極間にセパレータを用いてまたは用いずに捲回してなる極板群を有するリチウムイオン二次電池の構成法において、前記正極、負極の片極あるいは両極に位相差塗工部が設けられており、前記位相差塗工部側から捲回を始めることを特徴とするものである。

#### 【0018】

位相差塗工部は、段差が発生する正極、負極の両極に設けるのが良いが、いずれか一方のみの場合もある。

#### 【0019】

捲回時においては、内周側の方が外周側より段差の影響を大きく受けやすいため、段差の小さい構造から巻始めるが好ましい。

#### 【0020】

位相差塗工部では段差についても位相差があるため、一つの段差は小さくなり、捲回した時に極板に対して「優しい構造」となっている。捲回時においては、前述の通り、内周側の方が外周側より段差の影響を大きく受けやすいため、「優しい構造」は内周側に配するように捲回するのがより好ましい。

#### 【0021】

本発明の請求項3に記載のリチウムイオン二次電池の構成法は、請求項2記載の構成法において、前記巻芯には、極板の段差厚みに相当する段差が設けられていることを特徴とするものである。

#### 【0022】

このように、極板の段差厚みに相当する段差を設けた巻芯を用いることにより、極板厚に相当する段差が解消される。

#### 【発明の効果】

#### 【0023】

以上のように本発明の構成を採用することにより、巻芯側の最内径や段差などの変形による歪みが緩和され、多孔膜層の破壊が抑制されるという顕著な効果を示す。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0024】

以下、本発明の実施の形態を、図面を参照しながら説明する。

#### 【0025】

##### (実施の形態1)

正極は、コバルト酸リチウム粉末100重量部に対し、導電剤のアセチレンブラック(AB)粉末3重量部と結着剤のポリ弗化ビニリデン樹脂(PVdF樹脂)4重量部を混合し、これらを脱水ノルマルメチルピロリドン(NMP)に分散させてスラリーを作製し、アルミ箔からなる正極集電体上の両面に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。圧延後の厚みは、正極集電体が、 $15\mu\text{m}$ 、合剤層がそれぞれ片面で $70\mu\text{m}$ であった。

#### 【0026】

負極は、負極活物質として人造黒鉛粉末を用い、これの100重量部に対して、日本ゼオン製スチレン-メタクリル酸-ブタジエン共重合体を1重量部とカルボキシメチルセルロース(CMC)1重量部を混合し、これらを脱イオン水に分散させてスラリーを作製し、銅箔からなる負極集電体上の両面に塗布し、乾燥後、圧延して作製した。圧延後の厚みは、負極集電体が、 $10\mu\text{m}$ 、合剤層がそれぞれ片面で $75\mu\text{m}$ であった。

#### 【0027】

多孔膜は平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ のアルミナ粉末90重量部に対して、平均粒径 $0.05\mu\text{m}$ のアルミナ粉末10重量部を混合した混合アルミナ粉末を100重量部に日本ゼオン製アクリルニトリル-アクリレート共重合ゴム粒子(BM500B)を1重量部、PVdF樹脂を1重量部を混合し、これらを脱水NMPに分散させてスラリーを作製し、このペーストを負極電極上に $20\mu\text{m}$ 膜厚となるようにコンマロールコートで塗工した。その後、 $100^\circ\text{C}$ 15分程度熱風乾燥で乾燥させた。この一連の作業を負極の両面に行い、膜形成負極電極を得た。

#### 【0028】

これを用いて正極と合わせて、図1のように電極群を構成し、その電極群を、電池缶に挿入し、電解液を注液し、封口して電池とした。ここで、電解液には、エチレンカーボネート(EC)、エチルメチルカーボネート(EMC)およびジメチルカーボネート(DMC)の体積比1:1:1の混合溶媒にビニレンカーボネート(VC)を4重量%添加し、さらにLiPF<sub>6</sub>を1モル/リットル溶解したものを使用した。電解液量は、約5.1mlである。

#### 【0029】

なお、この作製した円筒形電池は直径18mm、高さ65mmである。本実施例の電池は、2000mAhを設計容量とした。

#### 【0030】

本実施の形態の構成法を図1を用いてさらに詳しく説明する。

#### 【0031】

図1において、巻芯1は、巻芯上型1aと巻芯下型1bとからなっている。負極2は負極芯材2aの両側に負極活物質層2bが塗工されており、さらに負極2の巻き芯側は、位相差塗工部2cが設けられており、負極活物質層2bの表面には多孔膜層3が形成されている。

#### 【0032】

正極4は、正極芯材4aの両側に正極活物質層4bが塗工されている。また、正極4の正極活物質層4bに位相差塗工部4cを設けている。

#### 【0033】

さらに巻始めの負極芯材2aの未塗工部102を、巻芯上型1aと巻芯下型1bとに挟み込むことにより捲回を始め、正極4を巻き込んで、捲回型極板を構成した。

#### 【0034】

本実施例においては、巻芯部において、位相差塗工部が片側のみの塗布であるため、段差が約半分になるので段差を起点として起こるクラック発生と、続いて起こる多孔膜層3の破壊をさらに回避できる。つまり、位相差塗工部では段差についても位相差があるため、一つの段差は小さくなり、捲回した時に極板に対して、さらに「優しい構造」となっている。

#### 【0035】

##### (実施の形態2)

本実施の形態においては、実施の形態1では使用しなかったセパレータを使用し、電極群の構成を図2のようにした以外は、実施の形態1と同様にして電池を作成した。

#### 【0036】

本実施の形態の構成法を図4を用いてさらに詳しく説明する。

#### 【0037】

図2においても、図1と同じ符号は、図1と同じ名称、機能を持つものである。つまり、巻芯1は、巻芯上型1aと巻芯下型1bとからなっている。負極2は負極芯材2aの両側に負極活物質層2bが塗工されており、さらに負極2の巻き芯側は、位相差塗工部2cが設けられており、負極活物質層2bの表面には多孔膜層3が形成されている。

#### 【0038】

正極4は、正極芯材4aの両側に正極活物質層4bが塗工されている。また、正極4の正極活物質層4bに位相差塗工部4cを設けている。

#### 【0039】

さらに、セパレータ5を、巻芯上型1aと巻芯下型1bとに挟み込むことにより捲回を始め、負極2、正極4を巻き込んで、捲回型極板を構成する。

#### 【0040】

本実施の形態においては、実施の形態3に比べ、セパレータ5を併用しているため、多孔質層3を薄くすることが出来るため、掛かるひずみは小さくなっているが、本実施の形態においても、巻芯部において、位相差塗工部が片側のみの塗布であるため、段差が約半分になるので段差を起点として起こるクラック発生と、続いて起こる多孔膜層3の破壊をさらに回避できる。

#### 【0041】

##### (実施の形態3)

本実施の形態においては、電極群の構成を図3のように巻芯と負極活物質層の付け位置を変えた以外は、実施の形態1と同様にして電池を作成した。

#### 【0042】

本実施の形態の構成法を図3を用いてさらに詳しく説明する。

## 【0043】

図3において、巻芯301の巻芯上型301aに段差部301cを設ける。巻始めの負極芯材2aを、巻芯上型301aと巻芯下型301bとに挟み込むことにより捲回を始め、正極4を巻き込んで、捲回型極板を構成する。負極の位相差塗工部の始まり部と、巻芯上型301aの段差部301cが合うように負極芯材2aの長さを決めておく。

## 【0044】

このような構成とすることで、片側極板厚に相当する段差部301cを設けた巻芯を用いることにより、片側極板厚に相当する段差が解消され、位相差塗工部の緩和効果を巻芯側の最内径歪みのみに集中できる。

## 【0045】

## (実施の形態4)

本実施の形態においては、実施の形態3では使用しなかったセパレータを使用し、電極群の構成を図4のようにした以外は、実施の形態2と同様にして電池を作成した。

## 【0046】

本実施の形態の構成法を図4を用いてさらに詳しく説明する。

## 【0047】

図4において、巻芯401の巻芯上型401aに段差部401cを設ける。セパレータ5を、巻芯上型401aと巻芯下型401bとに挟み込むことにより捲回を始め、負極2、正極4を巻き込んで、捲回型極板を構成する。負極2の始まり部と、巻芯上型401aの段差部401cが合うように負極2の挿入タイミングを決めておく。

## 【0048】

このような構成とすることで、極板厚に相当する段差部401cを設けた巻芯を用いることにより、極板厚に相当する段差が解消され、位相差塗工部の緩和効果を巻芯側の最内径歪みのみに集中できる。

## 【産業上の利用可能性】

## 【0049】

本発明のリチウムイオン二次電池は、安全性の優れたポータブル用電源等として有用である。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0050】

【図1】実施の形態1の電極群の捲回状態を示す模式図

【図2】実施の形態2の電極群の捲回状態を示す模式図

【図3】実施の形態3の電極群の捲回状態を示す模式図

【図4】実施の形態4の電極群の捲回状態を示す模式図

【図5】従来構成の第1の例になる電極群の捲回状態を示す模式図

【図6】従来構成の第2の例になる電極群の捲回状態を示す模式図

## 【符号の説明】

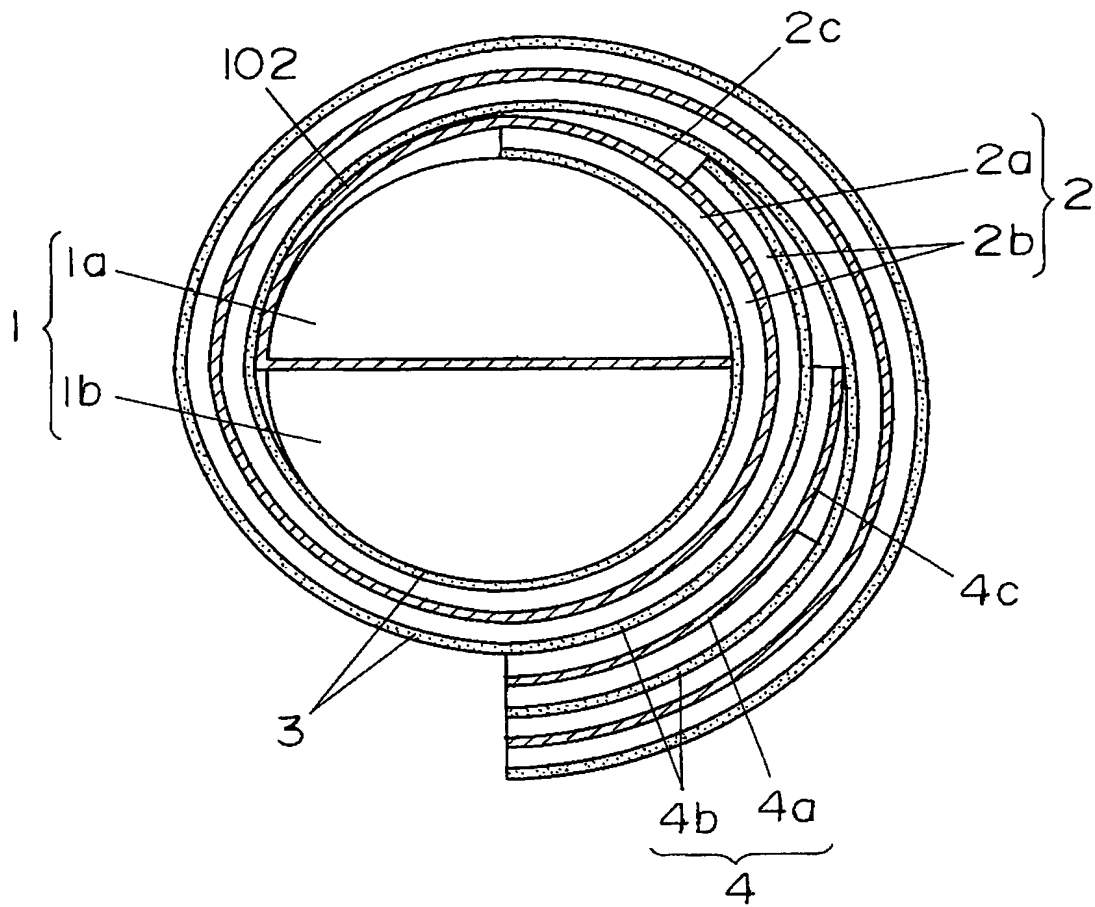
## 【0051】

- 1 巻芯
- 1a 巻芯上型
- 1b 巻芯下型
- 2 負極
- 2a 負極芯材
- 2b 負極活物質層
- 2c 位相差塗工部
- 3 多孔膜層
- 4 正極
- 4a 正極芯材
- 4b 正極活物質層
- 4c 位相差塗工部

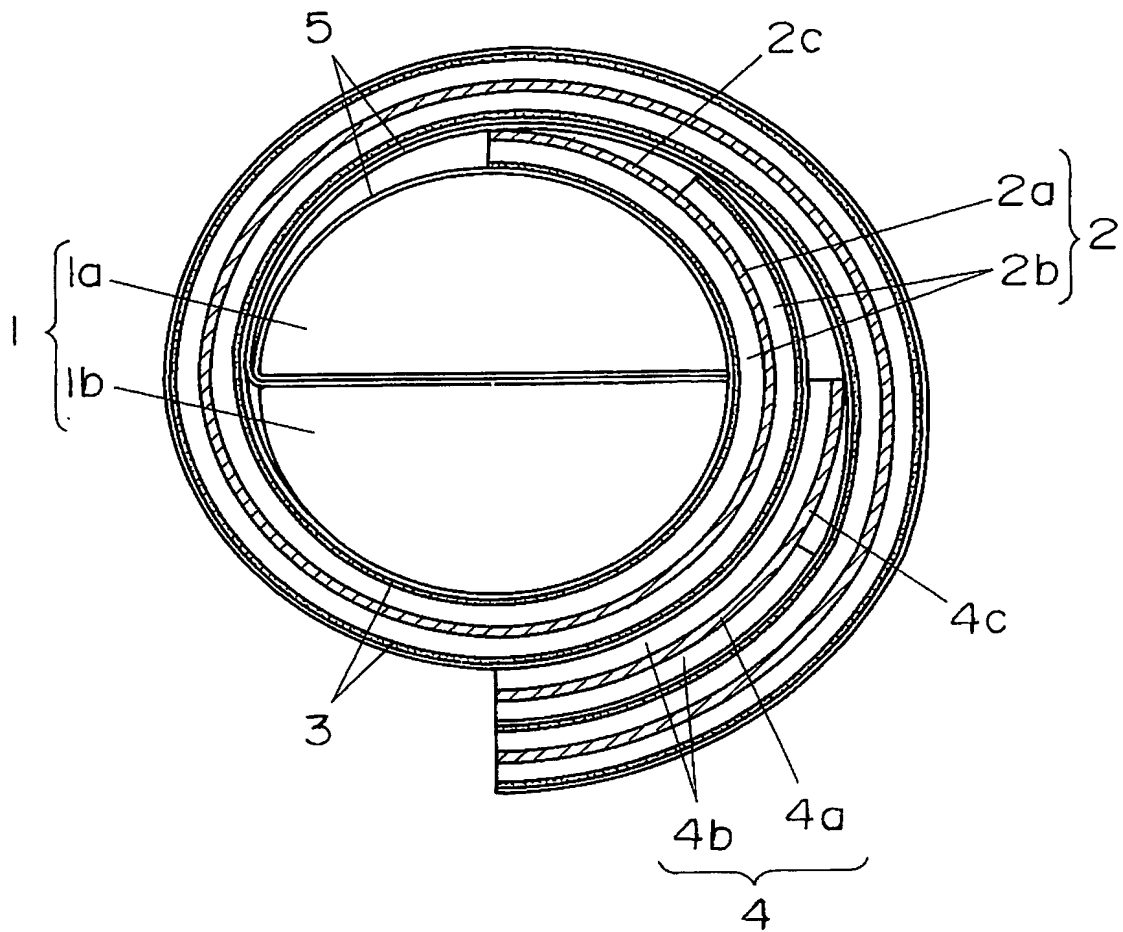


5 セパレータ  
1 0 2 未塗工部

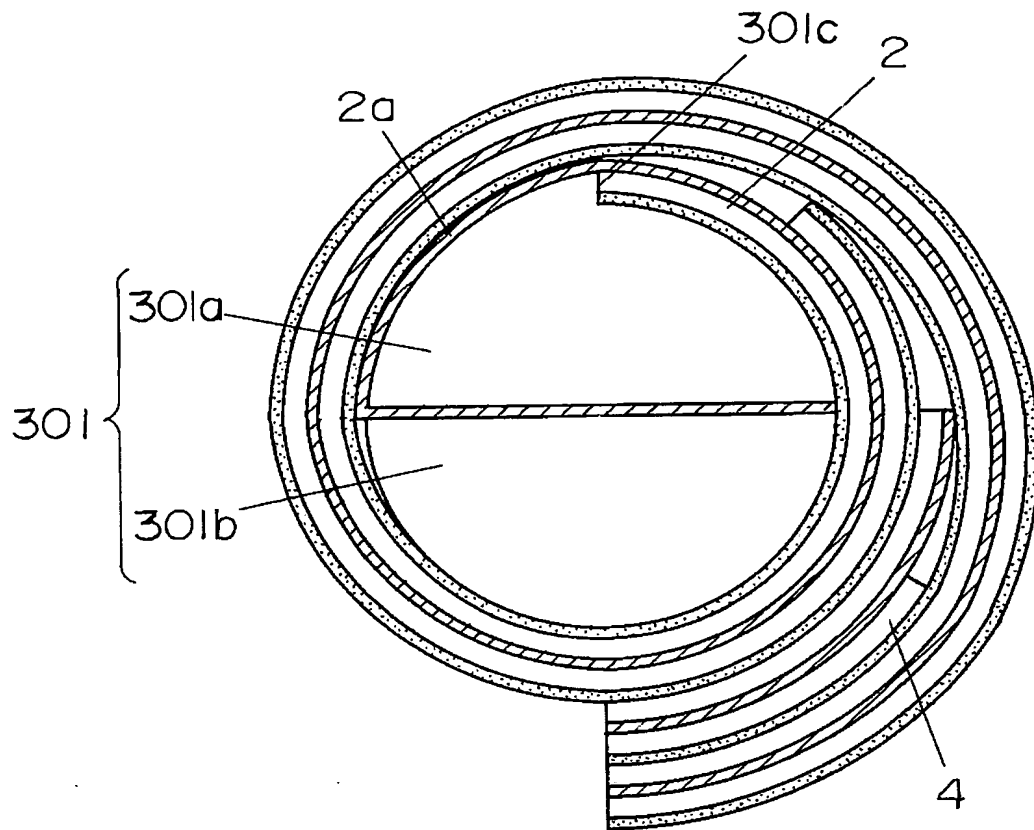
【書類名】 図面  
【図 1】



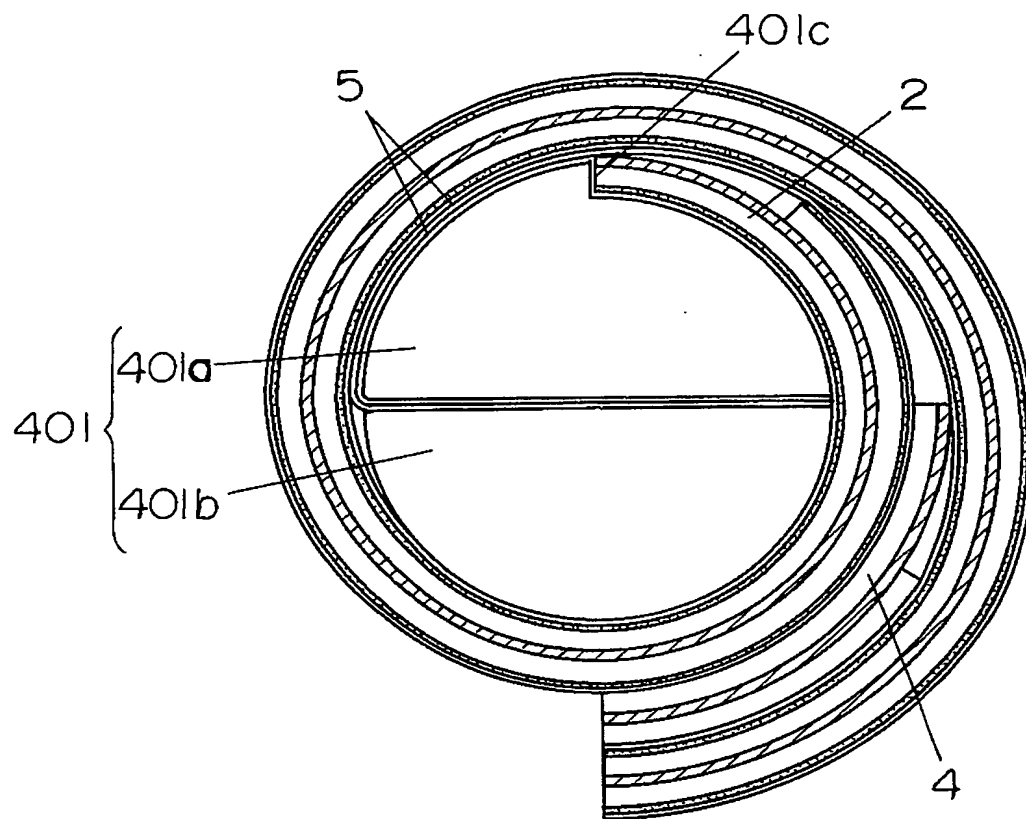
【図 2】



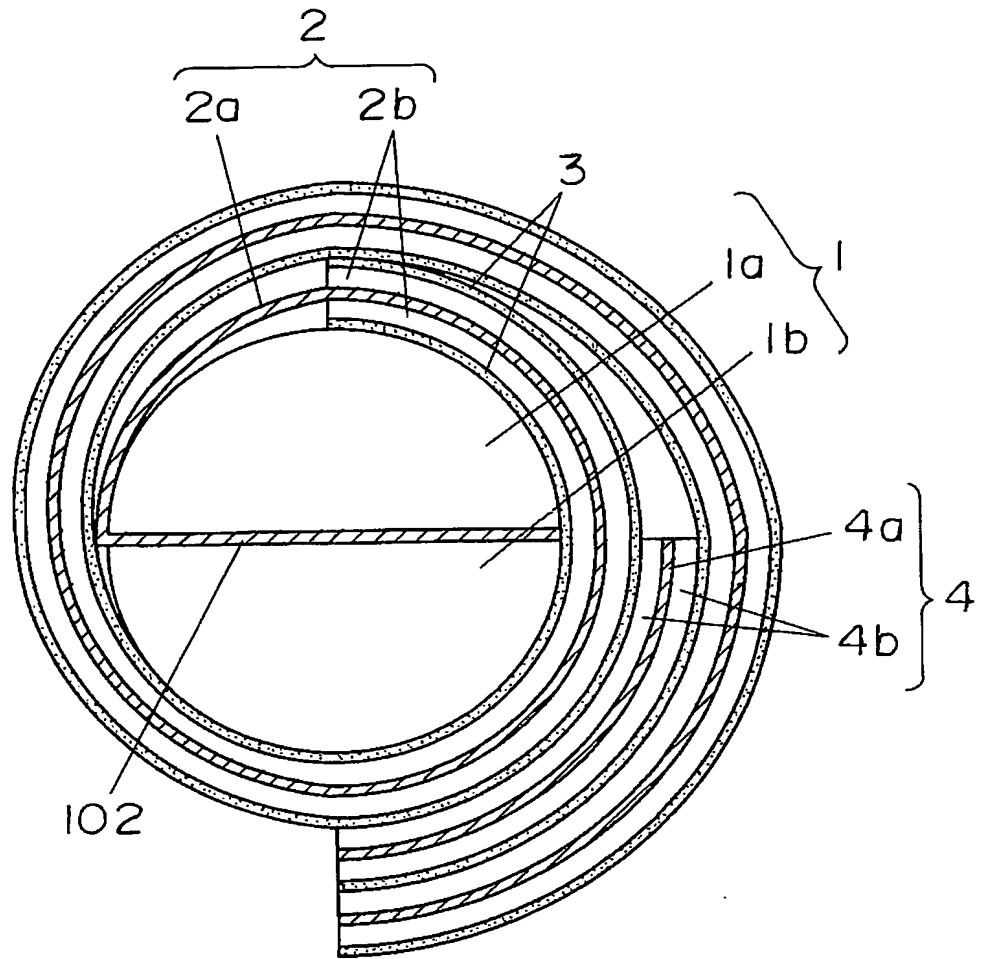
【図 3】



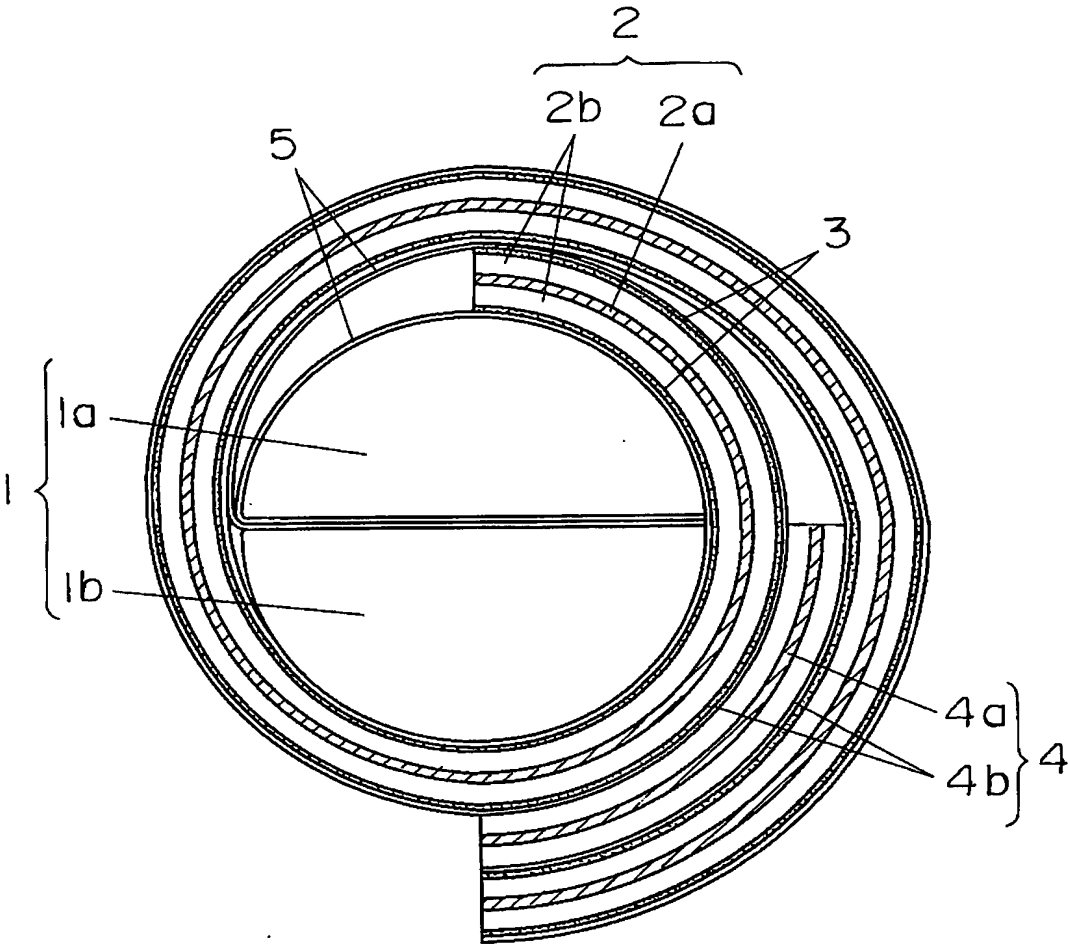
【図 4】



【図 5】



【図 6】



**【書類名】 要約書****【要約】**

**【課題】** 極板に多孔膜層を備えており、極板群の捲回時に発生するひずみを少なくし、そのひずみによる破壊を保護する形で捲回構成されたりチウムイオン二次電池およびその構成法を提供する。

**【解決手段】** 正極または負極の少なくともいずれか一方に、フィラーおよび結着剤からなる多孔膜層が接着形成されており、前記正極と前記負極と、その極間にセパレータを用いてまたは用いずに捲回してなる極板群を有するリチウムイオン二次電池において、前記正極、負極の片極あるいは両極に位相差塗工部が設けられており、前記位相差塗工部は巻芯側に配置されている。

**【選択図】 図 1**



【書類名】 手続補正書  
【提出日】 平成16年 3月16日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
【出願番号】 特願2003-414483  
【補正をする者】  
【識別番号】 000005821  
【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100097445  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 岩橋 文雄  
【電話番号】 03-3434-9471  
【手続補正1】  
【補正対象書類名】 特許願  
【補正対象項目名】 発明者  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
【氏名】 林 徹也  
【発明者】  
【住所又は居所】 大阪府守口市松下町1番1号 松下電池工業株式会社内  
【氏名】 大島 積  
【その他】 本件出願の発明者は、正しくは「林 徹也」と「大島 積」の2名ですが、そのうち1名の「大島 積」を出願の際に誤って「大島 積」と記載してしまいました。正しくは「大島 積」であります。従いまして、本件出願につきまして補正したいと思いますのでよろしくお願いいたします。

特願 2 0 0 3 - 4 1 4 4 8 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 8 2 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018264

International filing date: 08 December 2004 (08.12.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-414483  
Filing date: 12 December 2003 (12.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse